

УДК 665.6:665.66

Преобразования ацетиленов при механохимической обработке в присутствии кварца

В. Г. СУРКОВ¹, А. К. ГОЛОВКО¹, О. И. ЛОМОВСКИЙ²¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 645021 (Россия)E-mail: sur@ipc.tsc.ru²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)E-mail: lomov@solid.nsc.ru

(Поступила 09.09.09; после доработки 16.09.09)

Аннотация

Проведены исследования превращений ацетиленов при механоактивационной обработке в присутствии кварца. При разрушении кварца образуются радикалы на поверхности, инициирующие превращения ацетиленов в газовой фазе. Показано, что помимо деструкции ацетиленов, протекающей с образованием водорода, метана и этана, происходит полимеризация ацетиленов с образованием бензола. Установлено, что выход продуктов химических превращений ацетиленов зависит от длительности механического воздействия.

Ключевые слова: механохимия, ацетилен, кварц, химические превращения

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно используются процессы нетермической переработки углеводородного сырья: радиационные, механические, микробиологические. Обнаружены химические превращения при механической обработке гетерофазных систем, содержащих углеводороды и различные твердые фазы.

Механическое измельчение природных минералов в среде углеводородных газов сопровождается химическими превращениями последних [1, 2]. В перспективе можно рассматривать этот процесс как способ переработки углеводородных газов.

Основное направление химических превращений – это деструкция исходных углеводородов (УВ). В экспериментах, как с природным газом, так и с пропан-бутановой смесью, наблюдается изменение компонентного состава исходной газовой смеси за счет деструкции УВ C_2-C_3 (в случае с природным газом)

и УВ C_2-C_4 (в случае с пропан-бутановой смесью). Во всех экспериментах наблюдается выделение водорода. С увеличением продолжительности механической обработки (МО) возрастает содержание водорода в продуктах [3]. Известно, что при разрушении кристаллического кварца образуются химически активные радикальные центры на поверхности [4]. Использование в составе гетерофазных систем природного кварца приводит к увеличению степени превращения исходных компонентов природного газа и пропан-бутановой смеси. Установлено, что в процессе МО пропан-бутановой фракции в присутствии кварца все исходные углеводородные компоненты превращаются в метан, водород и углерод [3]. На основе сопоставления предварительных термодинамических расчетов для процессов классического термического крекинга УВ с расчетами по результатам механохимических экспериментов выдвинуто предположение об иницировании процессов деструкции УВ в

реакционной системе за счет образования радикалов при разрушении твердой фазы.

Представляет интерес исследование механохимических реакций в системе “непредельный УВ – твердая фаза”. Химическая активность алкенов выше по сравнению с алканами благодаря наличию в молекулах двойных связей [5]. Олефины в значительных количествах образуются на ранней стадии термического крекинга нефтяного сырья, и их превращения определяют состав конечных продуктов реакции [6].

Одна из стадий механохимических превращений непредельных УВ включает образование насыщенного УВ – пропана [3]. Наблюдается процесс гидрирования исходного алкена водородом – продуктом разрушения пропилена. При механоактивации этилена в стальном реакторе без добавления кварца наблюдается образование небольшого количества (до 0.4 мол. %) пропана, что свидетельствует о протекании радикальных реакций в системе [3].

Можно предположить, что введение в смесь легких химически активных углеводородов, например ацетилена, будет способствовать образованию в условиях механического воздействия более длинных углеводородных молекул. Ранее химические превращения ацетилена в условиях механоактивации не изучались.

Цель работы – экспериментальное исследование продуктов механохимического превращения ацетилена в системе, содержащей твердую фазу – кварц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались технический газообразный ацетилен (ГОСТ 121004–85) с объемной долей ацетилена не менее 98.5 % и природный кварц (минерал SiO_2) с размером зерен 2–4 мм.

Газ вводили в предварительно вакуумированный и промытый инертным газом механохимический реактор. Внутренний объем реактора составлял 135 см^3 . Реактор заполнялся мелющими шарами (60 шт.) диаметром 8 мм. Материал реактора и шаров – нержавеющая сталь. В реактор помещали по 10 г кварца. Давление в реакторе после заполнения аце-

тиленом составляло 1.0–1.5 атм. Механоактивацию осуществляли на установке АГО-2М (активатор гидравлически охлаждаемый, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск). Эксперименты проводились при частоте вращения реакторов 1290 мин^{-1} , центробежное ускорение мелющих тел составляло 300 м/с^2 . Процесс механической активации газов проводили при температуре охлаждающей воды ($\sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ацетилен и продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии. Углеводороды C_1 – C_4 и неуглеводородные компоненты (водород, азот, кислород, диоксид углерода) определяли на хроматографе “Хроматрон”. Углеводороды, содержащие более четырех атомов углерода в молекуле, определяли на газожидкостном хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором. ИК-спектры твердых тел зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 в области 4000 – 400 см^{-1} . Рентгенофазный анализ проводили с использованием рентгеновской установки ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Удельная поверхность порошков определялась методом тепловой десорбции аргона на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе работ проведены эксперименты по МО ацетилена без добавления твердой фазы. Установлено, что после 10 мин МО ацетилен начинает разрушаться (рис. 1).

В полученной смеси газообразных продуктов обнаружены водород, следы метана и аце-

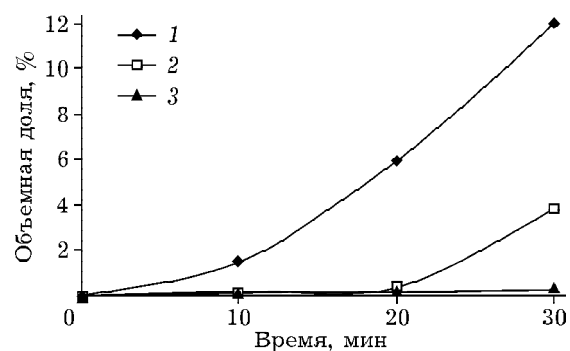
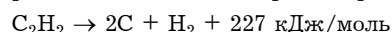
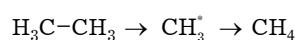
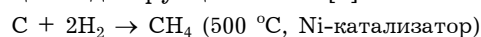


Рис. 1. Зависимость содержания образующихся газов от времени механообработки ацетилена: 1 – водород, 2 – этан, 3 – метан.

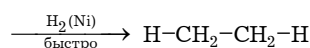
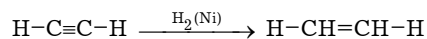
тилен. При обработке в течение 20 мин возрастает количество водорода, метана и этана. После 30 мин МО превращается 20 % ацетилена. Других газов в изученном интервале продолжительности МО не обнаружено. Образование водорода может происходить как за счет прямого термораспада ацетилена, так и в результате гетерогенно-каталитических реакций на стенках реактора:



Образование метана возможно в результате гидрирования углерода либо через стадию образования метильного радикала в процессе деструкции этана [5]:



Образование этана протекает по схеме



Эксперименты по механоактивации ацетилена со специально введенной добавкой природного кварца показали, что в этих условиях происходит интенсивная деструкция ацетилена, степень которой возрастает с увеличением длительности МО (рис. 2). Видно, что по мере МО существенно увеличивается количество выделяющегося водорода и уменьшается количество остаточного ацетилена. При этом содержание метана и этана практически сопоставимо с таковым при МО без кварца.

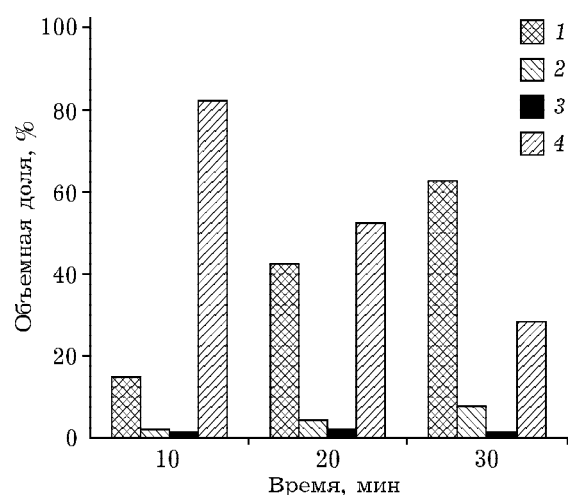


Рис. 2. Влияние продолжительности механообработки ацетилена в присутствии кварца на состав и содержание образующихся газов: 1 – водород, 2 – метан, 3 – этан, 4 – ацетилен.

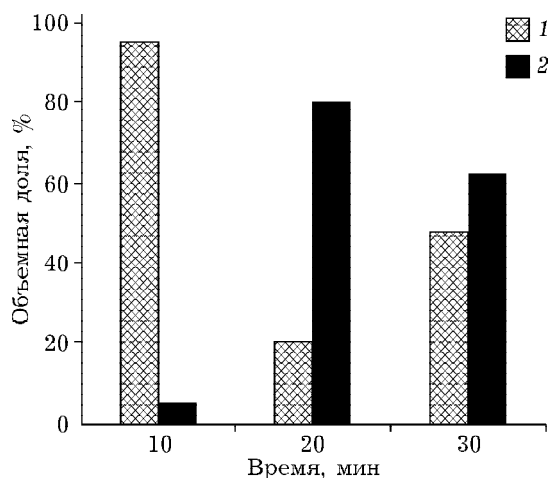
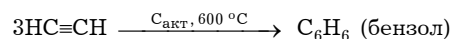


Рис. 3. Влияние продолжительности обработки ацетилена на образование бензола: 1 – сумма иных газов, 2 – бензол.

Аналогичные результаты по составу легких газов были получены ранее [3] при МО гетерофазных систем, содержащих природный газ. Авторы работы [3] связывали это с образованием на поверхности кварца активных радикальных центров.

В процессе МО гетерофазных систем, содержащих ацетилен, происходит образование бензола. На рис. 3 представлена зависимость количества образующегося бензола от времени МО. Видно, что при 10 мин МО в продуктах деструкции ацетилена содержится незначительное количество бензола, которое возрастает до 80 % при увеличении длительности МО до 20 мин. Однако при увеличении продолжительности МО до 30 мин количество бензола снижается до 61 %.

Известно [7], что процесс тримеризации ацетилена протекает над поверхностью нагретого до 600 °С активированного угля по реакции



Для проверки возможности образования бензола в присутствии активированного угля проведены эксперименты по МО ацетилена совместно с активированным углем марки АР-3. При длительности МО 10, 20 и 30 мин в газовой фазе обнаружены только водород, метан и CO₂.

Можно предположить, что в результате воздействия механической энергии происходит разрыв тройной связи ацетилена с образованием радикалов, содержащих двойную связь, которые хемосорбируются на активных центрах кварца с последующим образованием бензола.

Измельчение твердого вещества приводит к увеличению площади поверхности и, соответственно, площади контакта реагентов. Как следствие, возрастают скорость и глубина гетерогенных химических превращений. Кроме того, при механическом воздействии на твердые вещества может наблюдаться уменьшение степени кристалличности и образование новых твердых веществ, влияющих на ход химических реакций.

Данные элементного анализа МО кварца показали, что содержание углерода при МО в течение 20 мин возросло с 0,35 мас. % (МО в среде аргона) до 2,58 мас. % (МО в среде ацетилена). Полученные результаты свидетельствуют о деструкции ацетилена до свободного водорода и углерода.

На рис. 4 приведены ИК-спектры природного и механоактивированного кварца. Видно, что МО кварца с УВ приводит к уменьшению относительной интенсивности узких полос поглощения 799–780, 695, 515, 467 см^{-1} ; полоса поглощения при 1092 см^{-1} смещается до

1094 см^{-1} . Разделение полос 467 см^{-1} (общая фаза) и полосы 515 см^{-1} механоактивированного образца свидетельствует об увеличении степени аморфизации в процессе МО.

В ИК-спектре не обнаружены полосы в области 2950–2850, 1465–1380 см^{-1} , указывающие на присутствие метиленовых и метильных групп [8], а также полосы поглощения, соответствующие ароматическим циклам ((C–H) – 3070–3030 см^{-1} ; (C=C) – 1580–1600 см^{-1}), тройной связи ((C≡C) – 1450–1500 см^{-1}). Отсутствие полос поглощения бензола, очевидно, связано с его низкой концентрацией на поверхности кварца.

В ходе эксперимента наблюдается изменение твердой фазы: на рентгеновской дифрактограмме механоактивированного кварца заметно уменьшение интенсивности характерных сигналов SiO_2 в области 27–28 2θ по сравнению с исходными данными (рис. 5). Это свидетельствует об измельчении частиц и аморфизации твердой фазы, что действительно происходит во время МО кварца [9].

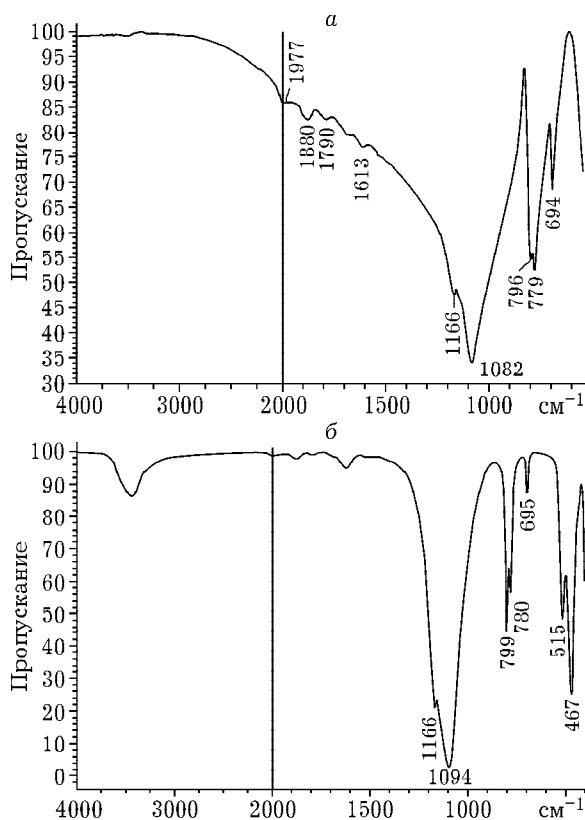


Рис. 4. ИК-спектры кварца: а – исходный, б – механоактивированный в присутствии ацетилена в течение 20 мин.

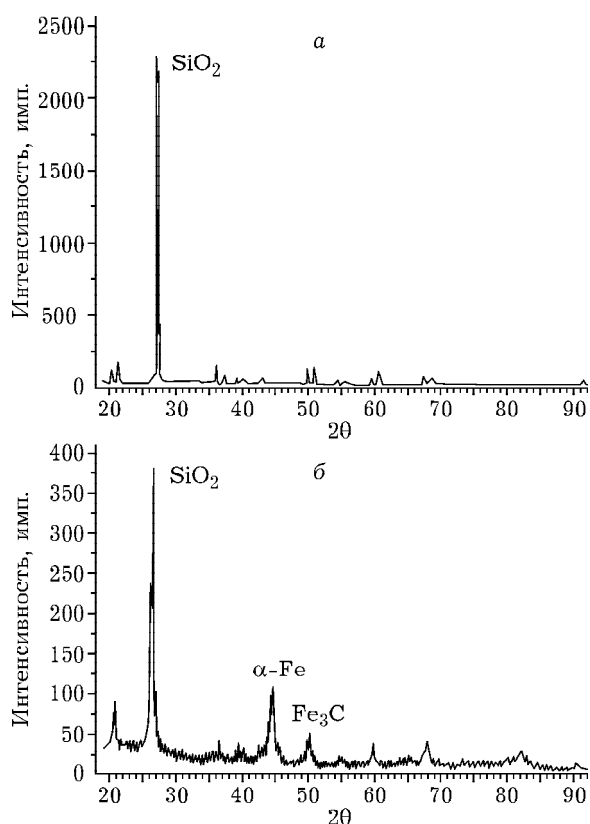


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы кварца: а – исходный, б – после МО с ацетиленом в течение 20 мин.

На дифрактограмме появляется пик в области $45\ 2\theta$, который можно отнести к α -железу, так как система включает в себя металл стенок реактора и мелющих тел. В процессе обработки происходит неизбежное привнесение материала в измельчаемое твердое вещество. По данным элементного анализа, в механоактивированном кварце содержится до 24 мас. % железа.

Помимо α -железа в твердофазных продуктах реакции может присутствовать карбид железа Fe_3C (цементит), так как на рентгеновской дифрактограмме наблюдается уширенный рефлекс при $50\ 2\theta$. Образование этого продукта можно связать с протеканием процесса, подобного реакции газовой цементации.

Удельная поверхность кварца в данном опыте увеличилась с 0.1 для исходного образца до $12.7\ m^2/g$ для образца после 20 мин МО. Величина удельной поверхности кристаллического вещества напрямую связана с концентрацией активных центров, и ее возрастание в процессе МО приводит к увеличению содержания активных центров в системе.

В процессе измельчения кварца в среде различных газов происходит трибосорбция последних на поверхности кварца. Трибосорбируемые газы локализуются в аморфной фазе диоксида кремния и частично реагируют с ним. Количество трибосорбата, как и количество химически превращенной доли газа, возрастает с увеличением длительности обработки и, следовательно, с ростом доли аморфной фазы [1]. Различные свободные радикалы образуются при МО кварца как в присутствии, так и в отсутствии некоторых газов. Наиболее представительные парамагнитные центры в кварце – это E' -центры, возникающие при разрыве связей $Si-O$, т. е. кремниевые радикалы [1]. При обработке в атмосфере водорода только часть E' -центров реагирует с трибосорбированным водородом, в то время как при обработке в

атмосфере ацетилена E' -центры не образуются, что указывает на протекание реакции УВ с E' -центрами.

Химические превращения при МО систем, содержащих твердые фазы, могут носить как термический, так и нетермический характер. Известно [10], что температура в местах соударения мелющих тел может достигать 800 К. Если предположить, что в нашем случае деструкция УВ (ацетилена) происходит за счет локальных разогревов между шарами во время их столкновения, то логично применить к нашей системе механизм термического крекинга ацетилена. При термическом крекинге ацетилена наряду с образованием водорода и метана должны образовываться непредельные УВ. Однако хроматографический анализ продуктов МО ацетилена не выявил их наличия в смеси. Следовательно, процесс крекинга ацетилена при МО отличается от термического, прежде всего, по составу продуктов.

Мы считаем, что деструкция осуществляется по комплексному механизму. Зарождение радикального процесса происходит, вероятно, во время механического разрушения кристаллов кварца. Центрами хемосорбции могут служить разорванные или деформированные кремний-кислородные связи [4]. На этих парамагнитных центрах могут сорбироваться молекулы исходного газа с последующим расщеплением связи в молекуле УВ и, как следствие, образованием низкомолекулярных радикальных продуктов, которые запускают цепное превращение в газовой фазе. Полимеризация ацетилена в присутствии кварца протекает по схеме 1.

ВЫВОДЫ

1. При механоактивации гетерофазной системы ацетилен – кварц преимущественно наблюдается частичная деструкция ацетилена с образованием водорода, метана и этана.

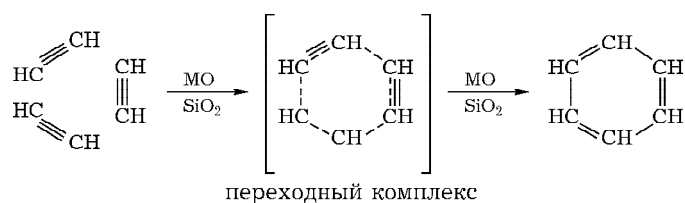


Схема 1.

2. Впервые показано, что в условиях более длительной МО происходит полимеризация ацетилена до бензола.

3. Установлено, что длительность механического воздействия оказывает существенное влияние на степень и направление химических превращений ацетилена в гетерофазной системе ацетилен – кварц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987.
- 2 Орфанова М. Н. Влияние механоактивации на преобразование нефтяных углеводородов // Период. сб. науч. тр. "Обработка дисперсных материалов и сред". Одесса, 2001. Вып. 11. С. 101–104.
- 3 Гамолин О. Е. Механохимические превращения газообразных углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2005. С. 101.
- 4 Радциг В. А. // Кинетика и катализ. 1978. Т. XIX, № 3. С. 713–719.
- 5 Несмеянов А. Н. Начала органической химии М.: Химия, 1972.
- 6 Мухина Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.
- 7 Краткая химическая энциклопедия. М.: Химия, 1961.
- 8 Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
- 9 Молчанов В. И. Экспериментальные исследования органических веществ гуминового ряда в водородгенирующей минеральной среде после механической активации. // Сб. науч. тр. "Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ". Новосибирск: Наука, 1975. С. 125.
- 10 Болдырев В. В. Механическая активация при реакциях твердых тел // Сб. науч. тр. "Свойства и применение дисперсных порошков". Киев: Наук. думка, 1986. С. 69–78.